

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-316369

(43)Date of publication of application : 29.10.2002

(51)Int.Cl.

B32B 1/08
 B05D 3/02
 B05D 7/04
 B05D 7/24
 B29C 41/04
 B32B 27/34
 // G03G 15/14
 B29K 77:00

(21)Application number : 2001-120590

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 19.04.2001

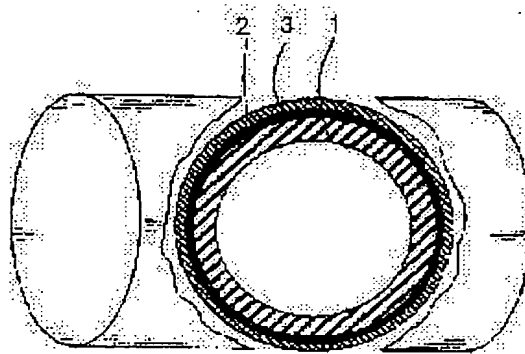
(72)Inventor : TONOI KAZUTO

(54) TUBULAR AROMATIC POLYIMIDE RESIN MULTILAYERED FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tubular aromatic polyimide resin multilayered film wherein especially curvature, dielectric breakdown strength and ply adhesion are more improved.

SOLUTION: The multilayered film is a tubular multilayered film provided wherein a thermoplastic aromatic polyamideimide resin layer is laminated on a nonthermoplastic aromatic polyimide resin substrate layer, and either of the nonthermoplastic aromatic polyimide resin substrate layer or the thermoplastic aromatic polyamideimide resin layer or both thereof have different semiconductor properties. When about 1 μm of a conductive carbon black- containing or not containing nonthermoplastic aromatic polyimide resin layer is laid between the substrate layer and the resin layer, adhesion of both layers becomes more strong.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 3 2 B 1/08		B 3 2 B 1/08	Z 2 H 2 0 0
B 0 5 D 3/02		B 0 5 D 3/02	D 4 D 0 7 5
7/04		7/04	4 F 1 0 0
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 S 4 F 2 0 5
	3 0 2		3 0 2 X

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-120590(P2001-120590)

(22) 出願日 平成13年4月19日 (2001. 4. 19)

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72) 発明者 御宿 和人

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社研究開発部内

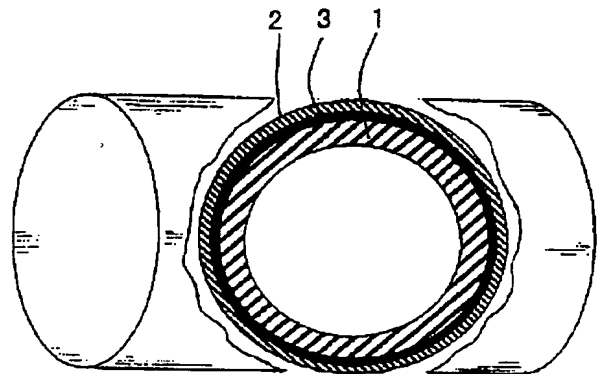
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】特に湾曲、電気絶縁破壊性及び層間密着性のより改善された管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムを提供すること。

【解決手段】前記多層フィルムは、非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層に熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層が積層されてなる管状多層フィルムであって、且つ該非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層又は該熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層のいずれか一方又は両方が異なる半導電性を有してなる。該基体層と該樹脂層との中間に1 μ m程度の導電性カーボンブラック含有又は非含有の非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂層を介在させると両層の密着力がより強くなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層に熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層が積層されてなる管状多層フィルムであって、且つ該非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層又は該熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層のいずれか一方又は両方が異なる半導電性を有していることを特徴とする管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルム。

【請求項 2】前記非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層がガラス転移点 300℃以上のポリイミド樹脂よりなり、そして前記熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層がガラス転移点 200～310℃のポリアミドイミド樹脂よりなる請求項 1 に記載の管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルム。

【請求項 3】前記非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層又は前記熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層のいずれか一方又は両方の半導電性が導電性カーボンブラックにより付与されてなる請求項 1 又は 2 に記載の管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルム

【請求項 4】前記非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層が裏面層、前記熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層が表面層として積層されてなる請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルム。

【請求項 5】前記非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層の層厚が、前記熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層の層厚よりも厚く積層されてなる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルム。

【請求項 6】前記非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層と前記熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂との間に、導電性カーボンブラック含有又は非含有の非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂による中間接着層が介在されてなる請求項 3 に記載の管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルム。

【請求項 7】次の (A)～(C) に記載の各工程が順次行われてなることを特徴とする無端管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムの製造方法。

(A) ガラス転移点 300℃以上の非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂前駆体の有機溶媒溶液を、回転ドラム内で回転成形・加熱して、まず無端管状の該前駆体フィルムに成形した後、これを一旦該回転ドラム内から剥離・除去し、そして別途設けられた熱風加熱手段により加熱して、残存溶媒の完全除去と共にイミド化を完了し、無端管状の非熱可塑性ポリイミド樹脂裏面層（基体層）を形成する第一工程、(B) 前記 A 工程で得られた無端管状非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂裏面層の表面全周に、5～30 重量%の導電性カーボンブラックを含有する非熱可塑性芳香族芳香族ポリイミド樹脂前駆体の有機溶媒溶液を塗布し加熱して中間接着層としての該前駆体層を

設ける第二工程、(C) 前記 B 工程で設けられた中間接着層の表面全周に、5～30 重量%の導電性カーボンブラックを含有する有機溶媒に溶解された、ガラス転移点 200～310℃の熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂溶液を塗布し加熱して、該溶媒の除去と前記前駆体層のイミド化を行って、半導電性の熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂表面層を形成する第三工程。

【請求項 8】前記第二工程及び第三工程における塗布が、スプレーコーティング法である請求項 7 に記載の無端管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムの製造方法。

【請求項 9】前記第二工程における中間接着層の層厚が 0.5～5.0 μm、そして第三工程における熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂裏面層の層厚が、第一工程における非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂裏面層の 1/3～3/4 倍で形成される請求項 7 又は 8 に記載の無端管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムの製造方法。

【請求項 10】前記熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂表面層の表面抵抗率が $10^5 \sim 10^{15} \Omega/\square$ である請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の無端管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に異種の芳香族ポリイミド樹脂の積層によりなる管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルム及びその製造方法に関する。該多層フィルムは、例えばカラー複写機の間転写ベルト用として有効である。

【0002】

【従来の技術】多くの機能性樹脂の中にあって、特にポリイミド樹脂は多くの点で卓越していることで、電気・電子分野を中心に種々の分野で利用されている。電気・電子分野ではプリント基板（主として FPC）、絶縁材、更に最近ではカラー複写機の部材、取り分けベルト部材への用途展開が盛んに行われている。カラー複写機のベルト部材への用途展開は、具体的には、中間転写方式採用で必要になる中間転写ベルトである。本来カラー（トナー）複写は、静電気引力の作用によって行われる印刷方式であるので、ポリイミド樹脂本来の特性は勿論必要であるが、帯電性と除電性、つまり適正な静電容量（誘電率）（帯電寿命）が得られる機能の付与が必要になる。

【0003】前記の適正な静電容量の付与については、ポリイミド樹脂ベルトに適正な半導電性、つまり電気抵抗（具体的には表面抵抗率か体積抵抗率で表現）をもたせることであるが、これは一般に導電性カーボンブラック等の導電性粉体を混合分散することで行われている。

【0004】ところで、前記半導電性のポリイミド樹脂ベルトは、これまでは単層の管状フィルムをベースとして検討され開発されてきている。しかしこの単層では、

電気抵抗が一義的に決まってしまうので電気抵抗を適宜コントロールして、より適正な静電容量を得るようにすることはできない。特に最近では、より一層の高い画像品質と寿命、更には種々の機種（種々のメーカー）があることで、従来の単層ベルトでは対応できなくなっているのが実状でもある。

【0005】本特許出願人は前記のような問題に対して、既にその解決策の一つを見出し特許出願も行っている（特開平7-156283号公報）。この解決手段は、電気抵抗の異なる少なくとも二種のポリイミド樹脂によって、少なくとも二層からなる管状積層フィルムとするものである。その後このポリイミド樹脂積層手段に関し、種々の特許出願を行ってきている（未公開）が、他社からの特許出願もある。例えば他社からのものとしては、特開平11-235765号公報、特開20001-22189号公報がある。該両公報は、該特開平7-156283号公報に対して、（課題に実質的差もなく）若干の異なる条件が付与されたものとして提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで前記本特許出願人による解決手段は、当時としては極めて有効なものとして評価されるが、（カラー）トナー画像技術の進歩と共に、更に解決せねばならない問題も起きてきている。これは前記他社特許技術も同じである。

【0007】その問題は、まず一般に熱硬化性と呼ばれているポリイミド樹脂による単層管状フィルムは、収縮（特に加熱によるイミド化処理時）し易くその為か内又は外方に向かって湾曲する傾向がある。これが二層になると更にその湾曲が大きくなるという傾向がある。これは特に該樹脂に見られる好ましくない特性と言える。この湾曲は、（程度にもよるが）画像の乱れ（前記中間転写ベルトとして使用の場合）とか、回転蛇行の原因になる。又特に二層になると、いずれか一方が導電性カーボンブラックを含有することも相加され、より厚くなる分柔軟性が低下する傾向があり、これをより小径のローラに張架し回転して使用するような場合には、従順な回転に支障をきたすものである。

【0008】更に特に二層ベルトで使用する場合に、帯電の為の印加電圧が使用中に急に高くなるとか、より高い印加電圧での帯電使用の場合に、絶縁破壊を起こしやすい傾向がある（耐絶縁破壊性）。この原因はよく分からないが、積層工程の段階で二層間に噛み込まれた微細なゴミのためか、層境界でいずれか一方の導電性カーボンブラックが他方の層側にブリードアウトしてきて、本来各層で必要な電気抵抗が変化し、これが耐絶縁破壊性（耐電圧とも呼ぶ）の変化となって現れるのではないかと考えられる。

【0009】更には二層の場合、層間の密着性が十分満足できない状況にある。これはベルト回転寿命を低下さ

せることにもなる。

【0010】本発明者等は前記の各問題を解決し、更に改良されたポリイミド系ベルトを製造すべき鋭意検討してきた。その結果下記する一つの有力な解決手段を見出すことができた。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、前記の通り請求項1を主発明とし、請求項10までの9項の従属発明によりなる。つまりその主発明とするところは、非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層に熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層が積層されてなる管状多層フィルムであって、且つ該非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層又は該熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層のいずれか一方又は両方が異なる半導電性を有していることを特徴とする管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムである。

【0012】そして請求項2では前記主発明における基体層、これに積層する樹脂層を構成する主成分である、非熱可塑性芳香族ポリイミド（以下PI樹脂と略す）と熱可塑性芳香族ポリアミドイミド（以下PAI樹脂と略す）を各々ガラス転移点でもって特定し、請求項3では両層の半導電性の付与が導電性カーボンブラックによること、そして請求項4では非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂基体層（以下PI基体層と略す）と熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂層（以下PAI層と略す）の表裏面関係を特定し、そして請求項5ではPI基体層とPAI層の層厚関係を特定し、そして請求項6ではPI基体層とPAI層との間に特定の中間接着層を介在させることを特定して提供している。

【0013】又特に請求項7～10は、前記主発明における管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムの製造方法に関し提供している。つまり、その製造方法の主体である請求項7では、次の（A）～（C）に記載の各工程が順次行われてなることを特徴としている。

（A）ガラス転移点300℃以上の非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂前駆体の有機溶媒溶液を、回転ドラム内で回転成形・加熱して、まず無端管状の該前駆体フィルムに成形した後、これを一旦該回転ドラム内から剥離・除去し、そして別途設けられた熱風加熱手段により加熱して、残存溶媒の完全除去と共にイミド化を完了し、無端管状の非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂裏面層（基体層）を形成する第一工程、（B）前記A工程で得られた無端管状非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂裏面層の表面全周に、5～30重量%の導電性カーボンブラックを含有する非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂前駆体の有機溶媒溶液を塗布し加熱して中間接着層としての該前駆体層を設ける第二工程、（C）前記B工程で設けられた中間接着層の表面全周に、5～30重量%の導電性カーボンブラックを含有する有機溶媒に溶解されたガラス転移点200～310℃の熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹

脂溶液を塗布し加熱して該溶媒の除去と前記前駆体層のイミド化を行って、半導電性の熱可塑性芳香族ポリアミドイミド樹脂表面層を形成する第三工程。

【0014】そして請求項8～10は、請求項7をより好ましく達成するための発明である。尚以上の請求項2～10は、主発明である請求項1を好ましい形態として特定した発明であり、これに限定されるものではないことは言うまでもない。以下本発明を次の実施形態でより詳細に説明することにする。

【0015】

【発明の実施の形態】まず前記請求項1におけるPI樹脂は、熱的性質として非熱可塑性に特定される。ここで非熱可塑性の意味は、一般にマレイミドとかナジック酸又はアセチレン等を末端にもったイミドプレポリマが、更にその末端基付加重合して架橋（三次元化）した状態の硬化ポリイミド樹脂ではなくて、あくまでも一次元（直鎖状）を基本とする全芳香族ポリイミド樹脂であることが前提であり、そしてその中で実質的イミド化したポリイミドでは、一般のポリイミドの有機溶剤として知られる非プロトン有機溶剤（例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等）には溶解せずに、その前駆体、つまりポリアミド酸の段階ではじめて該溶媒に溶解するということである。つまり実質的イミド化したポリイミドでも該溶媒に溶解するポリイミドは、熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂と呼び、これとは区別される芳香族ポリイミド樹脂である。従って非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂は、ポリアミド酸の段階でフィルム状に成形し、最後にイミド化を行うという、二工程経由を必須として成形される。

【0016】PI樹脂が特に基体層とされるが、その理由は熱可塑性芳香族ポリイミドと異なり、より薄い厚さでも耐熱性は勿論、耐屈曲性、耐伸縮性等卓越しているからである。その為により薄い厚さの層として設定することができるので、これをベルトとして使用する場合に、より小径のローラでの従順回転もできるようになるというものである。

【0017】前記する特性を有するPI樹脂であれば、特に制限はされず使用できるが、その中でも好ましいものがあり、これをガラス転移点（以下PI・T_gと呼ぶ）で示すと、300℃以上、好ましくは350℃以上である。上限は500℃程度のものであるが、測定できないものも含まれる（実質的にT_gをもたない）。しかしT_gがないPI樹脂と言っても、フィルム成形できないとか、できたとしても脆くて使用できないものまでは含まれない。より大きいT_gを有するPI樹脂が好ましいのは、一般に該T_gの高いPI樹脂ほど収縮傾向（つまり湾曲傾向）が強く、密着性も低下傾向にあり、このような該樹脂程、本発明手段による改善効果が大きいという理由による。

【0018】一般に、T_gはPI樹脂の分子構造に依存する。例えば芳香環に直結するイミド基以外に、主鎖中にどのような基が、そしてそれが幾つ結合しているかによっても変わる。この様な基とは、例えば-O-、-CO-、-SO₂-、-(CH₂)_n-等である。前記PI・T_gの範囲ではかかる基はないか、あったとしても、せいぜいいずれか一個が主鎖結合に関わった構造のものが非熱可塑性的になる。

【0019】PI樹脂は、三成分による共重合体もあるが、主として二成分によるホモポリマである。具体的には、例えばピロメリット酸二無水物とp-フェニレンジアミンとからのPI樹脂（T_gは実質的にない）、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとからのPI樹脂（T_g約500℃）、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとからのPI樹脂（T_g約420℃）、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル及び4, 4'-ジアミノ3, 3'-ジメチルビフェニルとからの共重合PI樹脂（T_g約350℃）、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとからのPI樹脂（T_g約310℃）等が挙げられる。ここで該ジアミン成分がジイソシアネート成分であっても良い。

【0020】一方PAI樹脂は、基本的には3又は4価の芳香環に1又は2個のイミド基と2価の芳香環に2個のアミド基が主鎖結合し、これを反復単位とする直鎖状ポリマにあって、実質的イミド化状態でも前記する非プロトン有機溶剤に溶解する樹脂を言う。そして、このPAI樹脂も前記特性を有すれば特に制限はされず使用できるが、その中でも好ましいものがあり、これをガラス転移点（以下PAI・T_gと呼ぶ）で示すと、200～310℃、好ましくは230～300℃のものである。これは200℃未満では、特に乾・湿の変化に対して伸縮が大きく、又PI樹脂との積層で層間剥離も起こりやすく、更に安定した半導電性に変化（経時的）を起こし易いと言ったことによる。一方310℃を超えると、前記するPI樹脂フィルムの欠点である湾曲の改善効果が小さく、また該フィルムとの密着性も悪くなる傾向になる等による。

【0021】前記PAI・T_gの変化は、アミド基の結合数と共に、主として前記PI樹脂の場合と同様に分子構造に依存する。従って、PI樹脂に対していくらのT_gのPAI樹脂を選ぶかは、種々の原料（トリカルボン酸、テトラカルボン酸、ジアミンの各成分）の種類と組み合わせ、そして三成分の場合は反応モル比によっても変化する。事前に十分に検討しておくことが望まれる。

【0022】又PAI樹脂の選択にあたっては、PI樹脂との親和性、つまりこれは層間密着力に作用するので、より良化するようにすることも必要である。一般的

にこれは、前記する $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ のような極性を高くする基に対しても作用する。更にはPAIの構成の一部に、PI樹脂と同じ4価の芳香族環に結合する2個のイミド基が導入された構造のPAI樹脂も有利に作用するので、これらのことも勘案し選ぶのが良い。

【0023】前記勘案して、PAI樹脂を具体的に例示すると次の通りである。トリメリット酸無水物とジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート又はジフェニルケトン-4,4'-ジイソシアネート又はジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネートとからのPAI樹脂(Tg約280~300℃)、トリメリット酸無水物とヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート及びトリレン-2,4-ジイソシアネートとからの共重合PAI樹脂(Tg約240~250℃)、トリメリット酸無水物とヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート及びジフェニルケトン-4,4'-ジイソシアネートとからの共重合PAI樹脂(Tg約200~220℃)、トリメリット酸無水物及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とビトリレンジイソシアネートとからの共重合PAI樹脂(Tg約280~300℃)、該ビトリレンジイソシアネートに変えてジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート又はジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネートとからの共重合PAI樹脂(Tg約220~260℃)等である。尚PAI樹脂の重縮合手段には、前記ジイソシアネートに変えてジアミン、トリメリット酸無水物に変えてトリメリット酸モノクロライド無水物を使う方法もあるので、その方法には特に限定されない。

【0024】PI樹脂、PAI樹脂は前記の通りであるが、特に両者が選択され組み合わせられたのは次の理由による。前記の通りPI樹脂は、熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂よりも、そして他のいかなる機能性樹脂よりも耐熱性、各種物性、環境(特に高温多湿下)等に対して優れているので、例えばベルト状での使用に極めて有効な素材である。しかしながら前記するように湾曲し易いという欠点がある。使用前又は使用中に湾曲するということは、特に平面でトナー画像を形成し、その画像を平面で転写する複写機のベルトにとっては微少の湾曲変形も許されない。この湾曲の危険性を完全に解消する手段が、熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂でもなければ、他の樹脂でもない該PAI樹脂との組み合わせということである。この作用機構は、はっきりしないが、PAI樹脂がPI樹脂と強固に密着し、PAI樹脂自身の特性がPI樹脂の湾曲作用を打ち消す作用をする為とも考えられる。尚、PAI樹脂の中でもプロトン系の有機溶剤(例えばγ-ブチラクトン、シクロヘキサン、トルエン、アルコール、テトラヒドロフラン等)に溶解するものもあるが密着性とか、耐熱性とかの点で好ましいものとは言えない。

【0025】又前記従来技術で説明したように、例えばカラー複写機の間転写ベルトとして使用する場合の性能要求が、最近では特に電気抵抗が適宜コントロールできて、より適正な静電容量が自由に得られるベルトに向けられている。これはどうしても電気抵抗の異なる二層ベルトでの解決ということになり、現状では前記するように、この二層を熱硬化性ポリイミド樹脂でもって行っている。しかしながらこの同じ該樹脂での二層では、より回転屈曲性にも欠け、湾曲もより助長されるという物性面以外に、耐絶縁破壊性が悪くなる傾向がある。この問題点も特に前記PI樹脂を基体層(一層)にして、この上層又は下層にして前記PAI樹脂を積層することで解決するというものである。これの作用も定かでないが、まずPI樹脂に対して選択されたPAI樹脂が親和的で密着性し易くなっていること、そして後述するようにPAI層を積層するPI基体層が、既に実質的にイミド化を完了し(従って前記溶剤も含有していない)したもので、そしてPAI樹脂自身も実質的にイミド化を完了したものでもって両者が積層されるので、積層工程の中での加熱は、有機溶媒の蒸発除去のみでイミド化の為のより高温加熱は必要でない。イミド化が必要でないことは、副生する縮合成分(CO_2 、 H_2O 、 HCl のいずれか)の一切の発生がないので、層間は勿論層内部でも気泡等の抱き込みもなく、又含有される導電性カーボンの層境界でのブリードアウト現象もない結果と考えられる。この気泡のないことは密着性をより良化する作用にも繋がることになる。

【0026】そして前記PI樹脂によって基体層が、PAI樹脂によって上層又は下層が形成されるが、この時いずれか一方の層または両層が異なる半導電性を有している。この半導電性は種々の手段で付与されるが、本発明では請求項3で提供するように該樹脂に導電性カーボンブラック(以下CB粉体と呼ぶ)を混合分散させることで好ましく行なわれる。

【0027】CB粉体は、他の導電性粉体と比較して、PI樹脂、PAI樹脂との分散性(バラツキが小さい)、分散後の安定性、比較的少量添加で所望する半導電性の付与ができる等の理由で好ましい。これもその製造原料(天然ガス、アセチレンガス、コールタール等)と製造条件(燃焼条件)とによって種々の物性(電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、pH値、DBP吸油量等)を有したものがあり、この中で更に好ましいものがある。実際に選択に際しては、可能なかぎり少量の混合分散でもって、より所望する前記表面抵抗率が安定して得られるようなものを選ぶのがよい。例えばストラクチャーの発達した導電指標の高いものとか(これはアセチレンガスを原料として製造して得たCB粉体に多い)、或いは導電指標はあまり高くないが(pH値を低くするような)、揮発分を多く含有するもの等適当なパラメーターでもってチェックし適正なものを選ぶのがよい。尚

混合分散手段、混合量については後述する製造方法で説明する。

【0028】前記PI基体層とPAI層との表裏面関係は、いずれでも前記課題は達成されるが、特にベルト回転で使用する場合、裏面における回転ローラとの接触耐摩耗とか、表面での感光ドラム又は複写紙との接触に関しては裏面に該基体層を、表面にPAI層をもって構成する方が好ましい（請求項4）。又これは、後述する製造方法からも好ましいことである。

【0029】尚、前記各層の異なる半導電性と表裏面との関係は、使い方、ユーザー、機種により異なる。例えば静電容量を主体に帯電性能を管理する場合には表面層を半導電性にして裏面層を実質的電気絶縁性にするのが良い。

【0030】又、表面層の表面抵抗に対して、全体の体積抵抗を自由に变えたい場合には、両層とも半導電性にするが、表面層の表面抵抗よりも裏面層のそれが大きくなる範囲で適宜変えるように設定するのが良い。これは電荷寿命が長くもなく短くもないという性質の維持に有効でもあるからである。尚、ここでのいう半導電性を表面抵抗率で示すと $10^5 \sim 10^{14} \Omega/\square$ 、実質的電気絶縁性のそれは $10^{15} \Omega/\square$ 以上と例示できる。

【0031】又PI基体層とPAI層との層厚関係は、後者を厚くするのが効果的のようにも考えられるが、敢えてその必要もない。寧ろ後者を薄く設定する方が前記課題解決に有利に作用する（請求項5）。この層厚関係は、まず全厚として約 $80 \sim 150 \mu\text{m}$ とし、就中該基体層としてはPAI層よりも厚くするのが良い。これは基体層としての強度的役割、従順なベルト回転を行う等の理由による。

【0032】本発明の管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムは、基本的には前記PI基体層とPAI層との二層から構成されるが、三層であっても良い。この場合は特に両層をより強固に密着する作用をする接着層の介在が望ましい。該層として望ましいのは、請求項6でも提供するように、導電性カーボンブラック含有又は非含有の非熱可塑性ポリイミド樹脂による中間接着層である。これは前記両層だけで十分な密着力でもって積層されてはいるが、特にベルト回転のような過酷な使い方では、部分的ではあるが、層間剥離を起こす危険性がある。この危険性を払拭する為には、より強固な密着手段を講じておいた方がよいからである。

【0033】前記PI基体層とPAI層との間の密着力改善には、一般にポリイミドフィルムの密着力改善の手段として知られ、又特許出願等でも提案されているように、密着力改善の為の表面処理手段、例えば研磨等の物理的处理方法、プラズマ等による電気化学的处理方法、酸化剤とかアルカリによる化学的处理方法等でも良い。しかし本発明においては、大きな改善効果は得られない。これも両層が異なる樹脂との組み合わせによるもの

と考えられる。前記中間接着層の介在は、このような従来技術に立ってより好ましい手段として見出されたものである。

【0034】つまり前記中間接着層は、前記の通りの組成成分により成るが、ここでの導電性カーボンブラック、非熱可塑性ポリイミド樹脂は前記で説明したCB粉体、PI樹脂と同じものである。但し実際に使用する場合はPI基体層と同一成分・組成とする場合もあれば異なる場合もある。これは異なっても密着力改善には差がないからであるが、取り扱い上からは同一なものであるのがよい。ここでPI樹脂の使用は、これに変えて前記する熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂でも良いが、これの使用はPI基体層との間の密着力に若干欠けることと、湾曲改善作用が抑制される傾向があるので、あまり好ましいものとは言えないことによる。

【0035】又、中間接着層のCB粉体の含有有無は、次の三つの場合によって決まる。その一つが、PI基体層が電気絶縁性（CB粉体含有せず）で、PAI層が半導電性（CB粉体含有）の場合である。該中間接着層にはCB粉体を含有して半導電性にするが、少なくとも抵抗率桁数は同じの半導電性の該PAI層とするのが良い。ここで該中間接着層を特に半導電性した方が良いのは、これが異なると、該中間接着層と該PAI層との境界でCB粉体の移動があって、該PAI層の当初設定された電気抵抗が変化する危険性があるからである。

【0036】その二つがPI基体層が半導電性で、PAI層が電気絶縁性である場合である。この場合の中間接着層は、CB粉体無しで電気絶縁性にした方が良い。これも前記のバリアー効果と電気抵抗無変化の効果が有効であるからである。

【0037】その三つがPI基体層、PAI層の両層が異なる半導電性である場合である。この場合は前記その一つの場合と同じ中間接着層をPAI層と同じ半導電性とすることで良い。該PI基体層が、実質的にイミド化された完全固相状態であるからである。

【0038】尚、前記中間接着層は接着機能のみが発現されれば良いので、その層厚は可能な限り薄層であるのが良い。

【0039】次に前記管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムの製造方法について例示するが、ここでの例示は前記請求項3～6で提供する管状芳香族ポリイミド樹脂系多層フィルムに関するものである。尚該製造方法は、該請求項記載に関わらず、他の例での場合にも必要によっては使われる製造方法である。

【0040】つまり前記製造方法は請求項7にて提供するもので、次の（A）～（C）に記載の各工程を順次行なって達成する。尚、ここでの管状成形は、例えばウェブフィルムの両端を繋いで管状にする方法とは異なり、一挙に無端管状（エンドレス）で成形する方法であり、そしてPI基体層を電気絶縁性の裏面層とし、PA

I層を半導電性の表面層として構成する例である。

【0041】まずPI基体層が(A)記載の第一工程で成形される。それには成形原料となる、ガラス転移点300℃以上の非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂前駆体

(単にポリアミド酸と呼び、以下PA酸と略す)の有機溶媒溶液を調製する必要がある。該溶液は、前記PI樹脂として例示する原料(芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と芳香族ジアミン成分)が当モルで前記非プロトン系有機溶剤中、常温以下で重縮合(PA酸の段階まで)反応することで製造できる。この反応の際に副生する水をキャッチする捕捉剤とか、後のイミド化の促進剤等を添加しておいても良い。この段階では若干のイミド化(例えば20%以内)は許容されるが、イミド化反応が起こるようなことは避ける必要がある。

【0042】次に前記得られたPA酸溶液を回転ドラム内で回転成形・加熱するが、これに先駆して該溶液は適正な溶液粘度に調整する。調整の必要でない場合は原液そのままが良いが、調整の場合は前記反応と同一の有機溶媒で希釈する。該回転成形は、一般に知られている遠心成形法である。例えば内面鏡面仕上げされた金属ドラムが4個の回転ローラに載置され、該ローラの回転によって遠心力が作用する速度で該ドラムを回転する。所定量の該溶液が該ドラム内に供給されると、遠心力によって内面に均一に流延されるので、今度は回転しながら徐々に温度を上げ、まず有機溶剤を蒸発除去する。該蒸発につれて固化し、PA酸の無端管状フィルムが成形される。このまま引き続き徐々に昇温して残存溶媒の完全除去と共にイミド化反応を行って、該ドラム中で一挙にPI基体層として剥離し取り出しても良いし、該PA酸の無端管状フィルムの段階で、該ドラムから剥離し取り出して、これを円筒金型に外嵌して別途熱風乾燥機に投入して、残存溶媒の完全除去と共にイミド化反応を行うという方法を採用しても良い。前記PI樹脂の場合は、

(構造上と考えられるが)イミド化反応と共に若干の収縮傾向が見られるので、後者の別途熱風加熱方式でもってイミド化を行った方が良い。

【0043】尚、PI基体層が半導電性である場合は、無遠心力成形方法によるのが良い。これはCB粉体含有のPA酸溶液を噴霧状で供給しつつ無遠心力(金属ドラムの回転は極めてゆっくり)作用下で成形するので、該CB粉体が偏在分散することもなく、均一に分散するので好ましいからである。又遠心成形と異なり金属ドラムの回転が極めてゆっくり(遠心力が働かない)であるので、大口径の該ドラムを使ってもそれ自身がブレるようなこともないので、より大口径の無端管状フィルムも高精度で成形できることにもよる。勿論CB粉体を含有しない場合でも、この無遠心力成形方法によっても良い。

【0044】次に前記の無端管状のPI基体層表面全周に、5~30重量%のCB粉体を含有するPA酸有機溶媒溶液を塗布し加熱して中間接着層を設けるとい

(B)に記載の第二工程を実施する。まずここで該CB粉体の実際の添加量は、次の(C)記載の第三工程で行うPAI樹脂溶液と同量添加する。混合は予め羽根付き混合機で予備混合し、最後にボールミル混合機で本格混合する方法を採るのがよい。

【0045】そして前記CB粉体含有PA酸溶液は、無端管状PI基体層の表面に均一に塗布されるが、ここで該塗布手段には、例えば一般に知られている方法(球体を該液と共に表面走行させる方法、グラビヤロール法、スプレー法等)が適用できるが、中でもスプレーコーティング法が好ましい(請求項8)。この該コーティング法は該基体層を回転しながら該溶液をノズル口から噴霧状(噴射状)で供給してコーティングする方法であるが、他の方法よりもより薄く、迅速に、均一にコーティングできる。

【0046】スプレーコーティングの条件は、基本的にはコーティング厚さの設定によって決まる。その因子は、主として該溶液の状態(粘度と固形分濃度)、噴射量、回転速度、ノズルも移動(前記基体層装着の回転体に対して上下又は左右)させつつ噴射する場合はその速度、往復回数もある。実際の条件設定に際しては、これらの要因を事前検討して最適条件を決めることが求められる。ここでのコーティング厚さは、密着力発現に必要な最小厚さに留めることが望ましいので、これは最終的に形成されるPI樹脂中間接着層の厚さ換算で約0.5~5.0μm(請求項9)、好ましくは1~3μmになるようにする(有機溶媒が残存している分若干厚くなる)。

【0047】前記コーティング後は、CB粉体含有PA酸固形膜が密着形成される迄、加熱乾燥(熱風がよい)される。ここで加熱乾燥における特に温度は、少なくとも有機溶媒が蒸発除去される温度(全ての該溶媒が除去されるよりも、若干残存、例えば5~20%程度が望ましい)は必要である。そして若干のイミド化(例えば約50%未満)は行われても良いが、過度に進行しないような温度(例えば180℃以下)で乾燥する。これは特に次の(C)記載の第三工程で行うPAI層との密着力が、より強固に作用するからである。この作用効果は非イミド化部分(つまりアミド酸部分)にPAI樹脂分子が絡み合って、そこで最終的にイミド化が行われることで、より大きな密着力発現に寄与するからではないかとも考えられる。

【0048】尚、前記中間接着層を設ける前に、前記基体層の表面を、前記する(0030)表面処理手段を講じることは悪いことではない。

【0049】次に最後に行う、(C)記載の第三工程について説明する。ここではCB粉体含有のPAI樹脂(Tg200~310℃)有機溶媒(前記非プロトン系)溶液(塗布原料)が前記中間接着層形成と同じ塗布手段によってコーティングされる。その為にまず該塗布

原料が調製されるが、これは前記例示する原料成分（芳香族トリカルボン酸一無水物又はこれに更に芳香族テトラカルボン酸二無水物を加えた酸成分と芳香族ジイソシアネート成分）の当量を有機溶剤中で重縮合・イミド化することによって得られる。イミド化反応まで行うので温度は高温（例えば150～200℃）で行うが、重縮合（アミド化）を先行してより高分子化をするために、最初からかかる高温にせずに徐々に昇温して行くような配慮が必要である。ここでは完全イミド化のPAI樹脂であるが、若干の未閉環部分（例えば約1～10%程度）があっても良い。そして得られたPAI溶液に、5～30重量%のCB粉体を添加混合する。混合については前記中間接着層での説明と同じである。かかるCB粉体混合量で、付与される半導電性は、表面抵抗率が $10^5 \sim 10^{14} \Omega/\square$ 程度である。該抵抗率は、例えば中間（紙搬送兼）転写ベルトとしての使用の場合に要求される範囲である。尚、前記得られたPAI溶液に非溶媒を添加して、一旦PAI樹脂を粉体として析出し乾燥し、改めて有機溶剤に溶解し、これに同様にCB粉体を添加混合しても良い。

【0050】前記得られた塗布原料は、前記第二工程で行うと同じ塗布手段によって前記中間接着層の表面全面にコーティングする。ここでの噴射コーティング条件も基本的には、コーティング厚さの設定によって決まる。その要因は主として、該溶液の状態（粘度と固形分濃度）、噴射量、回転速度、ノズルも移動（前記基体層装着の回転体に対して上下又は左右）させつつ噴射する場合はその速度、往復（上下又は左右）回数にもある。実際の条件設定に際しては、これらの要因を事前検討して最適条件を決めることが求められる。ここでのコーティング厚さは、加熱乾燥して最終得られるPAI層としてPI基体層よりも薄く、中間接着層よりも厚くなるような厚さ調整をする。このPAI層厚としては、PI基体層の約1/3～3/4倍（請求項9）、好ましくは1.5/3～2.5/4倍であるのがよい。

【0051】前記塗布が終了したら加熱（熱風）乾燥するが、ここでの加熱温度は、有機溶媒の除去と前記中間接着層の前駆体層をイミド化（100%でなくても良い）してしまうものである。この温度は、約200～300℃であるが、一気に該温度で加熱するのではなく、徐々に段階的に昇温して、まず有機溶媒の除去を先行し、最後にイミド化を終了するように調整するのが良い。

【0052】前記製造方法でも例示するように、裏面層を電気絶縁性のPI層とし、表面層を半導電性のPAI層とするという構成の場合は、この逆の構成（表面層を電気絶縁性のPAI層とする）のものと比較して、次のような点でも有利に作用する。例えば中間転写ベルトとしてカラー複写機に使用した場合に、ベルト表面のクリーニングをウレタンゴムヘラで擦って除去する場合に静

摩擦（又は動摩擦）の度合いが適正に制御され易く、その結果回転起動が円滑（スリップなく）に行われるので起電流に過度の負荷がかからないことと、感光ドラムからの一次転写が忠実に、確実に行われ易くもなることによる。

【0053】

【実施例】以下に比較例と共に、実施例によって更に詳述する。尚、本例における湾曲度、表面抵抗率（ Ω/\square ）（以下 ρ_s と略す）、耐絶縁破壊性（耐電圧で測定し、耐電圧値とする）、層間密着力及びTgは次の通り測定した値である。

●湾曲度

まず幅380mmのサンプルを直径40mmのロール1に引っ掛け、他端には同径で、重さ2kgのロール2を装填して垂下し吊り下げ状態にする。そしてロール1の横中心線から100mm下の位置で該サンプルが内側又は外側への曲りを測定してそれをmmで示した値。いずれも曲りのない垂直の場合は40mmとする。

● ρ_s

20 サンプルに付き、三菱化学株式会社製の抵抗測定器“ハイレスタIP・HRプローブ”を使って、幅方向に等ピッチで3カ所と縦（周）方向に8カ所の合計24ヶ所を500V印加、10秒後に測定し、幅方向と縦（周）方向を平均して示した値。

●耐電圧値

測定器は“KIKUSUI ELECTRONICS CORP社製の電圧テスター（WITHSTANDING VOLTAGE TESTER）／機種 TOS8750”を使用。測定条件は、60×60mmにカットしたサンプルを60×60mmの板状電極に挟んで、1kV/10秒の昇電速度で1～5kVの電圧（直流）を印加し、電流値が10mAを超えた時点の電圧をもって耐電圧値とした。

●層間密着力

各例で得られた最終管状フィルムのサイドカット品を等間隔で60×100mmにカットした3サンプルについて、JIS K6894（1976）中“6.4 付着力”の項に記載する試験法（試験機は東洋精機株式会社製の塗料描面試験機）によって剥離の状態を観察し、評点1～5に区分された付着力判定基準に基づいて判定した。評点4～5を問題なし、1～3は部分的又はほぼ全部剥離で問題ありとした。尚、加重は160gであった。

●Tg

（株）島津製作所製の示差走査熱量計“DSC-50”にて測定した値。

【0054】まず各成形原料の製造を参考例で示す。

【0055】（参考例1）（PI樹脂前駆体の合成）

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとの等モル量をN-メチ

ルピロリドン中、常温で攪拌しながら重縮合反応してPA酸（前駆体）の溶液（溶液粘度は4.9 Pa・s、固形分濃度18重量%）を2 kg得た。これに更にN-メチルピロリドンを攪拌しながら添加し希釈して、溶液粘度1.9 Pa・s、固形分濃度14重量%とした。以下これをPA酸液1と呼ぶ。尚、PA酸液1の一部を採取し、これをガラス板に流延し、熱風乾燥機に入れて徐々に昇温して200℃迄を30分間要して徐々に昇温し、更に徐々に昇温して300℃に達したら、その温度で40分間、更に徐々に昇温して400℃に達したら、その温度で40分間加熱した。厚さ50 μmのPI樹脂フィルムを得、このTgを測定したら約502℃であった。

【0056】（参考例2）（PI樹脂前駆体の合成）
ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの等モル量をN-メチルピロリドン中、常温で攪拌しながら重縮合反応してPA酸（前駆体）の溶液（溶液粘度は2.0 Pa・s、固形分濃度15重量%）を2 kg得た。以下これをPA酸液2と呼ぶ。尚、PA酸液2の一部を採取し、ガラス板に流延して参考例1と同じ条件で加熱乾燥をレイミド化を行った。Tgを測定したら約415℃であった。

【0057】（参考例3）（PA酸液2の半導電化）
前記PA酸液2の1 kgを採取し、これに24 gのCB粉体（体積抵抗率 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ）（固形分に対して13.8重量%）を羽根付き攪拌機で攪拌しつつ混合し、更にボールミルに移し換えて混合し十分に均一分散した。以下これをPA酸液3と呼ぶ。

【0058】（参考例4）（PAI樹脂の合成）
酸成分としてトリメリット酸無水物0.85モル及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物0.15モルの合計1モルとビトリレンジイソシアネート1モルとをN-メチルピロリドン中に加え、攪拌しながら徐々に昇温して190℃に到達したら、その温度で7時間維持し本反応を終了した。この溶液の一部をとってIR分析して完全イミド化されていることを確認した。得られた溶液量は2 kg、溶液粘度は20 Pa・s、固形分濃度20重量%であった。以下これをPAI液4と呼ぶ。尚、PAI液4の一部を採取し、溶液粘度2.5 Pa・sになるようにN-メチルピロリドンで希釈し、これをガラス板に流延した。次にこれを熱風乾燥機に入れて徐々に昇温して130℃に到達したら15分間、更に徐々に昇温して290℃に到達したら40分間加熱した。厚さ50 μmのPAI樹脂フィルムを得、このTgを測定したら約292℃であった。

【0059】（参考例5）（PAI樹脂の合成）
トリメリット酸無水物1モルを苛性ソーダ（該無水物に対して5モル%添加）と共にN-メチルピロリドンに溶解し、これに攪拌しながらヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート0.25モルとトリレン-2,4-ジイソ

シアネート0.75モルとを添加した。そして200℃まで徐々に昇温し、その温度で1時間反応を行った。この溶液の一部をとってIR分析して完全イミド化されていることを確認した。得られたPAI溶液は2 kgで、その溶液粘度は10.0 Pa・s、固形分濃度19.5重量%であった。以下これをPAI液5と呼ぶ。尚、ここでの苛性ソーダの添加は、一般に知られている重合触媒で、特に脂肪族ジイソシアネートの存在している場合に有効であることによる。又、PAI液5の一部を採取し、これにN-メチルピロリドンを添加して3.0 Pa・sとしてガラス板に流延した。そしてこれを熱風乾燥機に入れて徐々に昇温し、150℃に到達したら30分間、更に徐々に昇温して240℃に到達したら60分間加熱した。厚さ50 μmのPAI樹脂フィルムを得、このTgを測定したら約245℃であった。

【0060】（参考例6）（PAI液4の半導電化）
前記PAI液4の1 kgを採取し、これにN-メチルピロリドンを攪拌しながら溶解希釈して溶液粘度2.1 Pa・sとした後、これに30 gのCB粉体（体積抵抗率 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ）（固形分に対して15重量%）を羽根付き攪拌機で攪拌しつつ混合し、更にボールミルに移し換えて混合し十分に均一分散した。この溶液粘度は2.2 Pa・sであった。以下これをPAI液6と呼ぶ。

【0061】（参考例7）（PAI液5の半導電化）
前記PAI液5の1 kgを採取し、これにN-メチルピロリドンを攪拌しながら溶解希釈して溶液粘度2.1 Pa・sとした後、これに29 gのCB粉体（体積抵抗率 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ）（固形分に対して14.8重量%）を羽根付き攪拌機で攪拌しつつ予備混合し、更にボールミルに移し換えて攪拌混合し十分に均一分散した。この溶液粘度は2.2 Pa・sであった。以下これをPAI液7と呼ぶ。

【0062】（実施例1）まず参考例1のPA酸液1の160 gを採取し、これを4個の回転ローラに載置されている内径200 mm、幅500 mmの回転金属ドラム（内面は鏡面仕上げ）の内面に左右均等に流し入れて、ゆっくりと回転を始めた。内面全面にほぼ均一に流延塗布されたことを確認したら、徐々に加速し400 r.p.m.に到達したらそのまま5分間回転し、今度は該ドラムの加熱を始め、120℃に到達したらその温度で30分間加熱した。内面にはエンドレスのPA酸管状フィルムが形成されていた。これを常温に冷却して該ドラムから剥離し取り出した。

【0063】そして、前記PA酸管状フィルムを円筒状の金型に外嵌して、これを別設の加熱乾燥機に入れて次の条件で加熱乾燥し残存溶媒の除去とイミド化を行い、裏面基体層としての無端管状PI樹脂フィルムを得た。まず200℃迄を30分間要して徐々に昇温し、更に徐々に昇温して300℃に達したら、その温度で40分

間、更に徐々に昇温して400℃に達したら、その温度で40分間各々加熱した。常温に放冷して該金型から抜き取った。得られた該PI樹脂フィルムの厚さは50μm、内径は199.9mm、幅500mmであった。

【0064】次に、前記無端管状PI樹脂フィルムの表面をプラズマ処理して、これを垂直に固定された1本の回転金属円筒治具（外径199.7mm）に嵌入し（嵌着固定）、そして該フィルム表面に対して10mm離して（ノズル口）設けられた上下に垂直移動のスプレーガンから次の条件で半導電性のPAI表面層2をスプレーコーティングした。まず円筒治具を40r.p.m.の速度で回転し、それに同期して該スプレーガンを13mm/秒の速度で上下垂直移動を開始し、丁度該ノズル口が最上段にきた時点で6.8g/分の量で、前記半導電性PAI液6（参考例6）の噴射を開始した。ノズル口が最下段にきたら同条件で上昇し、この上下を1サイクルとし5サイクルでコーティングを終了した。最後にそのまま回転は続行しスプレーガンを離脱して、今度は該フィルムの全体を加熱乾燥して有機溶媒を蒸発除去しつつ表面層を形成した。加熱は遠赤外線ヒーターを熱源として行い、100℃で10分間、290℃で30分間加熱し放冷した。得られた積層フィルムを円筒治具から離脱し、両端をトリミングして幅380mmとして製品とした。この全厚を測定したら80μmであったので、従って半導電性PAI表面層2の厚さは30μmである。このフィルムの湾曲度、ρs、耐電圧値及び層間密着力を測定し表1にまとめた。

【0065】

【表1】

例 No.	湾曲度 (mm)	耐電圧値 (V)	層間密着力	ρs (Ω/□)
実施例1	41.0	5kVクリア	4	3×10 ¹¹
実施例2	40.6	5kVクリア	5	3×10 ¹¹
実施例3	42.2	5kVクリア	4	2×10 ¹¹
比較例1	45.0	—	—	—
比較例2	50.5	4kV破壊	3	3×10 ¹¹

【0066】（実施例2）（中間接着層介在の例）

まず実施例1と同じPA酸液1を使って、同一条件で回転成形・加熱してエンドレスPA酸管状フィルムを得、更に残存溶媒の除去とイミド化を行って裏面基体層としての無端管状PI樹脂フィルムを得た。該フィルムの厚さは51μm、内径は199.9mm、幅500mmであった。

【0067】次に、前記得られた無端管状PI樹脂フィルムを実施例1同じ回転金属円筒治具（外径199.7mm）に嵌入し（嵌着固定）、同様にスプレーガンを配置し、該ガンの上下サイクルを0.5（片道）、加熱を100℃、5分間とする以外は、同様条件で前記PA酸液3（参考例3）をスプレー塗布・乾燥して半導電性の

中間接着層を形成した。得られたフィルムの全厚は52μmであったので、従って該接着層の厚さは1μmである。該接着層は、有機溶媒は残存しているが、イミド閉環はされずに、PA酸液3のPA酸そのものであった。

【0068】そして引き続き前記中間接着層の表面に、回転金属円筒治具を回転しつつ、前記PAI液6（参考例6）をスプレー塗布し、乾燥して半導電性のPAI表面層を積層した。この時の塗布・乾燥条件は実施例1と同一とした。得られた三層フィルムの全厚は84μmであったので、従って半導電性PAI表面層の厚さは32μmである。両サイドをトリミングして幅380mmとして製品とした。このフィルムの湾曲度、ρs、耐電圧値及び層間密着力を測定し表1にまとめた。尚、本例を図1の回転図示断面で図解した。

【0069】（実施例3）まず前記PA酸液2（参考例2）を使って、実施例1と同条件で回転成形し加熱して相当するエンドレスPA酸管状フィルムを得、更に同条件にて残存溶媒の除去とイミド化を行って、裏面基体層としての無端管状PI樹脂フィルムを得た。但し該PA酸液2の供給量は220gとした。得られた該フィルムの厚さは68μm、内径は199.9mm、幅500mmであった

【0070】次に前記無端管状PI樹脂フィルムの表面を実施例1同様にプラズマにて表面処理し、これを同様に回転金属円筒治具に嵌入固定して、上下垂直移動のスプレーガンにより、前記半導電性PA酸液7（参考例7）を塗布し、加熱乾燥した。但しここでの塗布はノズル10サイクルとし、加熱乾燥は徐々に昇温して150℃に到達したら30分間、更に徐々に昇温して240℃に到達したら60分間加熱した。得られた二層フィルムを離脱して両サイドトリミングして幅380mmにして製品とした。全厚を測定したら97μmであったので、従って半導電性PAI表面層2の厚さは29μmである。このフィルムの湾曲度、ρs、耐電圧値及び層間密着力を測定し表1にまとめた。

【0071】（比較例1）（PI樹脂のみからなる単層管状フィルム）

実施例1と同一条件でPA酸液1を回転成形・加熱して有機溶媒の蒸発除去とイミド化を行い、単層の無端管状PI樹脂フィルムを得た。但しここでのPA酸液1の使用量は256gであった。得られたフィルムの厚さは78μm、内径199.9mm、幅500mmであった。同様に湾曲度を測定し表1にまとめた。

【0072】（比較例2）（PI樹脂のみからなる二層管状フィルム）

まず実施例1と同一条件でPA酸液1を回転成形・加熱して有機溶媒の蒸発除去とイミド化を行い、裏面基体層としての無端管状PI樹脂フィルムを得た。そしてこれの表面を実施例2で行った表面研磨と、更に実施例1で

行ったプラズマ処理を行って、次の表面層形成に供した。尚、該フィルムの厚さは $50\mu\text{m}$ であった。

【0073】前記表面処理を行ったフィルムを実施例1と同様に、回転金属円筒治具に嵌入固定して、上下垂直移動のスプレーガンにより、その表面に前記PA酸液3（参考例3）をスプレー塗布し、加熱乾燥した。但しここでの塗布量は、10サイクル（ノズルの上下）とした。但し加熱乾燥は該円筒治具上で 150°C で30分間予備乾燥を行い、そして該円筒治具から離脱して、別途設けられた円筒金属金型に嵌入して熱風乾燥機に入れて、ここで 200°C 迄を30分間要して昇温しその温度で30分間、更に徐々に昇温して 300°C に達したらその温度で40分間、更に徐々に昇温して 390°C に達したらその温度で40分間各々加熱した。常温に放冷して該金型から抜き取って、両サイドトリミングして比較サンプルとした（得られたフィルムはTgは異なるが、同じPI樹脂で構成されている）。その全厚は $81\mu\text{m}$ 、内径は 199.9mm 、幅 380mm であり、従って表面層は $29\mu\text{m}$ ということになる。このフィルムの湾曲度、 ρs 、耐電圧値及び層間密着力を測定し表1にまと

めた。

【0074】

【発明の効果】本発明は前記の通り構成されているので、次の通り効果を奏する。

【0075】従来から知られている特に非熱可塑性芳香族ポリイミド樹脂をマトリック樹脂とする単層又は二層フィルムの湾曲傾向が、一挙に改善されるようになった。

【0076】更に前記二層フィルムの場合の軟弱な層間密着力が大きく改善されるようになった。

【0077】更に前記二層フィルムの場合の耐絶縁破壊性の弱さが大きく改善されるようになった等である。

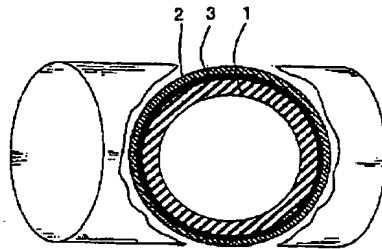
【図面の詳細な説明】

【図1】実施例3を回転図示断面図で示したものである。

【符号の説明】

- 1 裏面層（PI基体層／電気絶縁性）
- 2 表面層（PAI／半導電性）
- 3 中間接着層（半導電性PI層）

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード（参考）

B 0 5 D 7/24

3 0 3

B 0 5 D 7/24

3 0 3 B

B 2 9 C 41/04

B 2 9 C 41/04

B 3 2 B 27/34

B 3 2 B 27/34

// G 0 3 G 15/14

G 0 3 G 15/14

B 2 9 K 77:00

B 2 9 K 77:00

F ターム(参考) 2H200 FA02 FA09 JC04 JC15 JC16
JC17 MA04 MA14 MA20 MB02
MB05 MC20
4D075 AA01 AE03 AE16 BB24 BB33
DA03 DA04 DB31 DC16 DC19
EA17 EB39 EB51 EB53 EC01
EC54
4F100 AA37G AA37H AK49A AK49G
AK50B BA02 BA25 CA21G
CB01 DA11 EH462 EH811
EJ421 EJ422 GB41 JA05A
JA05B JB13A JB13G JB16B
JG01A JG01B JG04 JG04B
JK06 JL04 YY00A YY00B
YY00G
4F205 AA40 AG03 AG08 AG16 GA02
GB01 GF24 GN01 GN13 GN22
GW06 GW31 GW50